

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3087921号
(P3087921)

(45)発行日 平成12年9月18日(2000.9.18)

(24)登録日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 7 C 45/65
B 0 1 J 27/053
C 0 7 C 49/385
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I
C 0 7 C 45/65
B 0 1 J 27/053
C 0 7 C 49/385 E
C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-341750
(22)出願日 平成3年12月2日(1991.12.2)
(65)公開番号 特開平5-155802
(43)公開日 平成5年6月22日(1993.6.22)
審査請求日 平成9年9月19日(1997.9.19)

(73)特許権者 000231109
株式会社ジャパンエナジー
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(72)発明者 牧田 淳
埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 日本鉱業株式会社内
(74)代理人 100096367
弁理士 藤吉 一夫
審査官 西川 和子

(56)参考文献 特開 昭61-56148 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C07C 45/65
C07C 49/385
C07B 61/00 300

(54)【発明の名称】 大環状ケトンの製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数12～18の直鎖アルカン二酸のジエステル化物をアシロイン縮合反応により分子内環化し、得られたアシロイン縮合反応生成物を還元して炭素数12～18の大環状ケトンを製造する方法において、前記還元に際し、14規定を超える26規定未満の濃度の硫酸と亜鉛末とを用いることを特徴とする大環状ケトンの製造方法。

【請求項2】 上記請求項1の記載において、18規定以上22規定以下の濃度の硫酸を用いることを特徴とする大環状ケトンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は炭素数12～18の直鎖アルカン二酸のジエステル化物をアシロイン縮合反応に

2

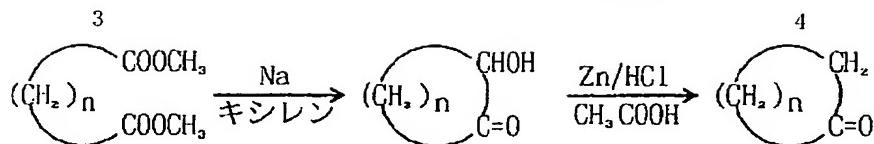
より分子内環化し、得られたアシロイン縮合反応生成物を還元して炭素数12～18の大環状ケトンを製造する方法に関する。

【0002】尚、炭素数12～18の大環状ケトンはムスク様の匂いを呈し、香料またはその調合基材として用いられる。

【0003】

【従来の技術】 大環状ケトンの製造方法として、下記式に示すように、直鎖アルカンジカルボン酸のジエステルをアシロイン縮合反応により分子内環化し、還元する方法が提案されている [Helv. Chim. Acta., 30 P1741(1947)]。

【化1】



【0004】上記製造方法のうちアシロインの還元反応は、酢酸溶媒中で、塩酸と亜鉛の共存下に行われている。また、この還元反応の改良方法として、沸点が60℃以上でかつ水と共に沸する有機溶媒を使用する方法（特開昭61-56146号公報）、表面酸化物を除去した亜鉛を使用する方法（特開昭61-56147号公報）等が提案されている。この方法では、亜鉛の他に、スズおよびアルミニウム等の粉末が使用できることや、鉱酸として、塩酸以外にも濃硫酸等をそのまま或いは水で適宜希釈して使用できることも知られているが、使用量、濃度等についての詳細な記述はされていない。

【0005】上述の改良したアシロインの還元反応方法においても、その収率は、74.3～86.4%であり、十分に高いとは言い難い。

【0006】また、上述の還元反応方法によって得られた大環状ケトンは、黄色に着色しているために、このままでは香料等としての品質を満足できるものではなく、減圧蒸留および再結晶を行うことにより [V. V. DHEKNE、他、インデアン、ジャーナル、オブ、ケミストリー (INDIAN J. CHEM.) 4, p524] あるいは、光照射することにより（特開昭63-243049号公報参照）精製していくが、操作が煩雑であり、また歩留りが悪くなる等の問題があった。

【0007】さらに、上述の還元反応方法において鉱酸としての実施例が示されている塩酸は、反応機器等の腐食を招きやすく、そのため当該反応機器材質には、特殊かつ高価な材質を使用しなければいけなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題を解決するもので、本発明の目的は低腐食性の硫酸を使用して、特別な精製工程が不要な大環状ケトンを高収率で製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素数12～18の直鎖アルカン二酸のジエステル化物をアシロイン縮合反応により分子内環化し、得られたアシロイン縮合反応生成物を還元して大環状ケトンを製造する方法において、前記還元に際し、14規定以上26規定未満の濃度の硫酸と亜鉛末とを用いることを特徴とする大環状ケトンの製造方法である。

【0010】本発明における還元する際の硫酸の濃度であるが、14規定未満の濃度では反応速度が遅いため実用的ではなく、また26規定以上の濃度とすると、アシロイン縮合反応生成物等の炭化などの副反応が生じ、反応収率が低下する。

【0011】硫酸の使用量は、アシロイン縮合反応生成

物中に含有されるアシロインに対して（以下同様）1～20モル倍、好ましくは3～10モル倍用いると良い。等モル倍未満では反応が不十分であり、20モル倍以上加えると収率が減少する傾向にありあまり好ましくない。

【0012】一方、亜鉛の量は、アシロインに対し、1～20モル倍、好ましくは5～10モル倍とするとよい。等モル倍未満の添加量では反応が不十分であり、また20モル倍以上加えても添加量に見合うだけ収率が向上しないため経済的でない。

【0013】反応溶媒に溶解させたアシロイン縮合反応生成物に対して、亜鉛は、一度に全量を加えても、あるいは、分割して加えても良いが、硫酸は少量ずつ分割して、あるいは滴下して加えるのが好ましい。これは、硫酸を一度に大量に加えると、発生する反応熱のために反応が暴走したり、あるいは好ましくない副反応を引き起こしたりするおそれがあるためである。

【0014】この還元反応の際の温度は60℃～反応混合物の還流温度範囲で行うことがよく、特に70～140℃が好ましい。60℃未満では反応の進行がおそく、140℃以上では副反応の影響が大きくなるため好ましくない。

【0015】反応溶剤としては、亜鉛および硫酸と共存させた時に不活性なものであれば何れも使用することが可能であるが、アシロイン縮合反応をトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素中で行うことが多いため、これらを使用するのが溶剤を置換する必要がなく、プロセス的に好ましい。

【0016】反応時間は、反応条件に従って適宜選定するとい。

【0017】

【実施例】以下実施例により本発明方法を具体的に説明する。本反応での生成物の同定および定量はガスクロマトグラフィーによって行った。また、着色度は、生成物の5.0wt%メタノール溶液を調製し、439nmでの吸光度を1cmセルを用いて測定した。

【0018】（実施例1）アシロイン10.8g (45mmol) を含有するアシロイン縮合反応生成物のトルエン溶液45.0gにガスクロ内部標準物質としてのエイコサン5.0gおよび22.66g (347mmol) の亜鉛末を加えた。

【0019】窒素通気下で攪拌しながら、反応液温が90℃に達したところで、22規定濃度の硫酸27.0ml (297mmol) を1.8ml/Hの速度で滴下した。滴下開始から5時間後に加熱を止め、反応を停止した。

【0020】収率92.8%でシクロペンタデカノンを

得た。

(実験例1～6)

【0021】22規定濃度の硫酸の使用量を変えた以外*

*は実施例1と同様の実験を行った。結果を表1に示す。

【表1】

	硫酸使用量 (mmol)	(mol.eq)	シクロペニタデ カノン収率 (%)
実験例 1	49.5	1.1	42.4
" 2	99.0	2.2	80.5
" 3	163.4	3.3	92.6
" 4	247.5	5.5	91.5
" 5	346.5	7.7	86.0
" 6	445.5	9.9	83.9

注) mol.eqは硫酸使用量 (mmol) /アシロイン (mmol) を示す。

【0022】(実験例7～11)

硫酸の濃度を変化させ、0.5時間後のシクロペニタデカノン収率を測定した。硫酸の使用量は、常に297mmolになるように、また、硫酸は全量を一時に加えた。上※

※記以外は実施例1と同様の方法で実験を行った。結果を表2に示す。

【表2】

	硫酸濃度 (N)	シクロペニタデカ ノン収率 (%)
実験例 7	1.2	2.9
" 8	1.4	11.0
" 9	1.8	57.4
" 10	2.2	52.3
" 11	2.6	—

注) 実験例11は反応液がタール状となった。

【0023】(実施例12～14)

亜鉛の使用量を変化させた以外は実施例1と同様の実験★30 【表3】

★を行った。結果を表3に示す。

	亜鉛使用量 (mmol)	(mol.eq)	シクロペニタデカ ノン収率 (%)
実験例 12	148.5	3.3	65.0
" 13	247.5	5.5	85.2
" 14	445.5	9.9	89.5

【0024】(実施例2) アシロイン120.0g (500mmol) を含有するアシロイン縮合反応生成物のトルエン溶液500.0gに251.8g (3850mmol) の亜鉛末を加え、窒素通気下で攪拌 (600rpm) を行いながら、反応液温が90°Cに達したところで、22規定濃度の硫酸300ml (3300mmol) を200ml/Hの速度で滴下した。滴下開始から6時間後に加熱を止め、反応を停止し、反応液を分析したところ、収率91.2%でシクロペニタデカノンが生成していた。

【0025】反応終了後、未反応の亜鉛と反応液とを瀦別し、洗浄、濃縮して、粗シクロペニタデカノンを得た。このシクロペニタデカノン純度は、90.6%であった。

【0026】このシクロペニタデカノンの10.0gをとり、1mmHg以下の圧力で減圧蒸留した結果、着色度6.402×10⁻³のシクロペニタデカノン5.02gを得た。

【0027】(比較例1) アシロイン縮合反応生成物530.7kgおよびトルエン1078.4kgから成る還元反応液に亜鉛粉末450kgを加えて攪拌した。窒素通気下で、反応液温を75°Cとし、12規定の塩酸1720lを6451/Hの速度で滴下した。滴下開始から160分後の反応液を分析したところ、収率82.4%でシクロペニタデカノンが生成していた。この反応液から未反応亜鉛を瀦別した後、反応液を洗浄、濃縮し、粗シクロペニタデカノンを得た。

【0028】この粗シクロペニタデカノンを1mmHg以下

の圧力で減圧蒸留することで着色度 41.6×10^{-3} のシクロペンタデカノンを得た。このシクロペンタデカノンは黄色に着色しているため、別途脱色処理を行うことが必要であった。

【0029】以上の結果から、18規定以上26規定未満の濃度の硫酸を用いると還元収率が向上し、着色の問

題も解決できることが分かる。

【0030】

【発明の効果】本発明の方法は、着色度の低い大環状ケトンを高収率で合成することが可能であり、生産効率を格段に高めることができる効果を奏するものである。